

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>B01D 53/94, B01J 23/10</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/28063</b> (43) Date de publication internationale: 2 juillet 1998 (02.07.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02351 (22) Date de dépôt international: 18 décembre 1997 (18.12.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/15836                      23 décembre 1996 (23.12.96)      FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BLANCHARD, Gilbert [FR/FR]; 5, allée des Acacias, F-60330 Lagny-le-Sec (FR). VISCIGLIO, Valérie [FR/FR]; 32, rue La Fontaine, F-75016 Paris (FR). (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, CRIT-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).		(81) Etats désignés: CA, JP, KR, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.          Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des          revendications, sera republiée si de telles modifications sont          reçues.</i>
(54) Title: METHOD FOR TREATING EXHAUST GAS OF INTERNAL COMBUSTION ENGINES FUNCTIONING WITH SUL- PHUR-CONTAINING FUEL (54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT DE GAZ D'ÉCHAPPEMENT DE MOTEURS A COMBUSTION INTERNE FONCTION- NANT AVEC UN CARBURANT CONTENANT DU SOUFRE (57) Abstract <p>The invention concerns a method for treating exhaust gas of internal combustion engines functioning with sulphur-containing fuel. This method is characterised in that it consists in using as catalyst a composition with base of a cerium oxide and a zirconium oxide, in a cerium/zirconium atomic proportion of at least 1, and of at least an oxide selected among yttrium, lanthanum and praseodym oxides having a specific surface area of at least 35m<sup>2</sup>/g after 6 hour calcination at 900 °C.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne un procédé de traitement de gaz d'échappement de moteurs à combustion interne fonctionnant avec un carburant contenant du soufre. Ce procédé est caractérisé en ce qu'on utilise, à titre de catalyseur, une composition à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium, dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1, et d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde d'yttrium, de lanthane et de praséodyme et qui présente une surface spécifique après calcination de 6 heures à 900 °C d'au moins 35 m<sup>2</sup>/g.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**PROCEDE DE TRAITEMENT DE GAZ D'ECHAPPEMENT**  
**DE MOTEURS A COMBUSTION INTERNE FONCTIONNANT**  
**AVEC UN CARBURANT CONTENANT DU SOUFRE**

5

**RHONE-POULENC CHIMIE**

La présente invention concerne un procédé de traitement de gaz d'échappement de moteurs à combustion interne fonctionnant avec un carburant contenant du soufre.

On utilise à l'heure actuelle pour le traitement des gaz d'échappement des  
10 moteurs à combustion interne (catalyse postcombustion automobile) des catalyseurs dits multifonctionnels. Par multifonctionnels, on entend les catalyseurs capables d'opérer non seulement l'oxydation en particulier du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement mais également la réduction en particulier des oxydes d'azote également présents dans ces gaz (catalyseurs "trois  
15 voies"). L'oxyde de zirconium et l'oxyde de cérium apparaissent aujourd'hui comme deux constituants particulièrement importants et intéressants pour ce type de catalyseurs.

Pour être efficaces, ces catalyseurs doivent présenter tout d'abord une surface spécifique importante même à température élevée. En outre, on sait que le cérium permet d'assurer un pouvoir tampon vis à vis des variations de la teneur en oxygène du  
20 mélange gazeux à traiter et ainsi d'améliorer les performances du catalyseur à l'égard des trois principaux polluants que sont le CO, HC et les NOx. Ce pouvoir tampon est évalué par la capacité à stocker l'oxygène en milieu oxydant et à le restituer en milieu réducteur. Or, cette capacité de stockage de l'oxygène diminue fortement lorsque le catalyseur fonctionne dans un milieu contenant des composés soufrés. C'est ainsi que  
25 certains catalyseurs peuvent se révéler inefficaces lorsqu'ils sont utilisés dans le traitement de gaz d'échappement de moteurs fonctionnant avec des carburants chargés en composés soufrés.

L'objet de l'invention est donc la mise au point d'une composition catalytique dont la capacité de stockage de l'oxygène reste à une valeur acceptable dans le cas de  
30 l'utilisation de tels carburants.

Dans ce but, le procédé selon l'invention pour le traitement de gaz d'échappement de moteurs à combustion interne fonctionnant avec un carburant contenant du soufre est caractérisé en ce qu'on utilise, à titre de catalyseur, une composition à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium, dans une proportion atomique  
35 cérium/zirconium d'au moins 1, et d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde d'yttrium, de lanthane et de praséodyme et qui présente une surface spécifique après calcination 6 heures à 900°C d'au moins 35m<sup>2</sup>/g.

L'invention concerne aussi un système catalytique pour le traitement de gaz d'échappement de moteurs à combustion interne fonctionnant avec un carburant contenant du soufre qui est caractérisé en ce qu'il comprend une composition du type précité.

- 5 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Les compositions utilisables dans le cadre du procédé de l'invention vont maintenant être décrites.

- 10 Ces compositions sont à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde d'yttrium, de lanthane et de praséodyme. La proportion atomique cérium/zirconium est d'au moins 1.

- Les compositions de l'invention peuvent répondre à la formule  $Ce_xZr_yM_zO_2$  dans laquelle M représente au moins un élément choisi dans le groupe comprenant l'yttrium, le lanthane et le praséodyme. Dans cette formule, z est supérieur à 0 et présente de préférence une valeur d'au plus 0,3 et qui peut être plus particulièrement comprise entre 0,02 et 0,2. Le rapport x/y peut être compris entre 1 et 19, plus particulièrement entre 1 et 9 et encore plus particulièrement entre 1,5 et 4, les valeurs des bornes autres que 0 étant incluses et x, y et z étant liés par la relation  $x+y+z=1$ .
- 15

- 20 Une autre caractéristique des compositions de l'invention est leur surface spécifique. Ainsi, elles présentent une surface spécifique après calcination 6 heures à 900°C d'au moins 35m<sup>2</sup>/g. Cette surface peut être plus particulièrement d'au moins 40m<sup>2</sup>/g. Elle peut être encore plus particulièrement d'au moins 45m<sup>2</sup>/g.

- Les compositions de l'invention peuvent aussi présenter des surfaces qui restent encore importantes même après calcination 6 heures à 1000°C. Ces surfaces peuvent être d'au moins 14m<sup>2</sup>/g, plus particulièrement d'au moins 20m<sup>2</sup>/g et encore plus particulièrement d'au moins 30m<sup>2</sup>/g.
- 25

- Les compositions de l'invention peuvent se présenter avantageusement sous forme d'une solution solide. Les spectres en diffraction X de ces compositions révèlent en effet, au sein de ces dernières, l'existence d'une seule phase homogène. Pour les compositions les plus riches en cérium, cette phase correspond en fait à celle d'un oxyde cérique CeO<sub>2</sub> cristallisé et dont les paramètres de mailles sont plus ou moins décalés par rapport à un oxyde cérique pur, traduisant ainsi l'incorporation du zirconium et, le cas échéant, de l'autre élément dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie.
- 30
- 35

Le procédé de préparation des compositions décrites plus haut va maintenant être décrit.

La première étape du procédé selon l'invention consiste à préparer un mélange en milieu liquide, généralement en phase aqueuse, contenant au moins un composé de cérium, au moins un composé de zirconium et au moins un composé de l'yttrium, du lanthane ou du praséodyme. Ce mélange est préparé en utilisant une solution de zirconium.

Cette solution de zirconium peut provenir de l'attaque acide d'un réactif comprenant du zirconium. Comme réactif approprié, on peut citer le carbonate, l'hydroxyde ou l'oxyde de zirconium. L'attaque peut être faite avec un acide inorganique comme l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. L'acide nitrique est l'acide préféré, et on peut mentionner ainsi tout particulièrement l'utilisation d'un nitrate de zirconyle provenant de l'attaque nitrique d'un carbonate de zirconium. Ce peut être aussi un acide organique tel que l'acide acétique ou l'acide citrique.

Selon l'invention, cette solution de zirconium doit présenter la caractéristique suivante. La quantité de base nécessaire pour atteindre le point équivalent lors d'un dosage acide-base de cette solution doit vérifier la condition rapport molaire  $\text{OH}^-/\text{Zr} \leq 1,65$ . Plus particulièrement, ce rapport peut être d'au plus 1,5 et encore plus particulièrement d'au plus 1,3. Généralement, la surface spécifique de la composition obtenue a tendance à augmenter lorsque ce rapport décroît.

Le dosage acide-base se fait d'une manière connue. Pour l'effectuer dans des conditions optimales, on peut doser une solution qui a été amenée à une concentration d'environ  $3 \cdot 10^{-2}$  mole par litre exprimée en élément zirconium. On y ajoute sous agitation une solution de soude 1N. Dans ces conditions, la détermination du point équivalent (changement du pH de la solution) se fait d'une manière nette. On exprime ce point équivalent par le rapport molaire  $\text{OH}^-/\text{Zr}$ .

A titre de composés du cérium, on peut citer notamment les sels de cérium comme les sels de cérium IV tels que nitrates ou nitrates céri-ammoniacal par exemple, qui conviennent ici particulièrement bien. De préférence, on utilise du nitrate cérique. La solution de sels de cérium IV peut contenir du cérium à l'état céreux mais il est préférable qu'elle contienne au moins 85% de cérium IV. Une solution aqueuse de nitrate cérique peut par exemple être obtenue par réaction de l'acide nitrique sur un oxyde cérique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel céreux, par exemple le nitrate céreux, et d'une solution d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. On peut également utiliser une solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate céreux tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui peut constituer une matière première intéressante.

On notera ici que la solution aqueuse de sels de cérium IV peut présenter une certaine acidité libre initiale, par exemple une normalité variant entre 0,1 et 4 N. Selon la

présente invention, il est autant possible de mettre en oeuvre une solution initiale de sels de cérium IV présentant effectivement une certaine acidité libre comme mentionné ci-dessus, qu'une solution qui aura été préalablement neutralisée de façon plus ou moins poussée par ajout d'une base, telle que par exemple une solution d'ammoniaque ou encore d'hydroxydes d'alcalins (sodium, potassium,...), mais de préférence une solution d'ammoniaque, de manière à limiter cette acidité. On peut alors, dans ce dernier cas, définir de manière pratique un taux de neutralisation ( $r$ ) de la solution initiale de cérium par l'équation suivante :

$$r = \frac{n_3 - n_2}{n_1}$$

dans laquelle  $n_1$  représente le nombre total de moles de Ce IV présentes dans la solution après neutralisation;  $n_2$  représente le nombre de moles d'ions  $\text{OH}^-$  effectivement nécessaires pour neutraliser l'acidité libre initiale apportée par la solution aqueuse de sel de cérium IV; et  $n_3$  représente le nombre total de moles d'ions  $\text{OH}^-$  apportées par l'addition de la base. Lorsque la variante "neutralisation" est mise en oeuvre, on utilise dans tous les cas une quantité de base qui doit être impérativement inférieure à la quantité de base qui serait nécessaire pour obtenir la précipitation totale de l'espèce hydroxyde  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  ( $r=4$ ). Dans la pratique, on se limite ainsi à des taux de neutralisation n'excédant pas 1, et de préférence encore n'excédant pas 0,5.

Les composés de l'yttrium, du lanthane ou du praséodyme sont de préférence des composés solubles dans l'eau notamment.

A titre de composés de l'yttrium, du lanthane ou du praséodyme utilisables dans le procédé de l'invention, on peut par exemple citer les sels d'acides inorganiques ou organiques, par exemple du type sulfate, nitrate, chlorure ou acétate. On notera que le nitrate convient particulièrement bien. Ces composés peuvent aussi être apportés sous forme de sols. Ces sols peuvent être obtenus par exemple par neutralisation par une base d'un sel de ces composés.

Les quantités de cérium, de zirconium et d'yttrium, de lanthane ou de praséodyme présentes dans le mélange doivent correspondre aux proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de la composition finale désirée.

Le mélange initial étant ainsi obtenu, on procède ensuite, conformément à la deuxième étape du procédé selon l'invention, à son chauffage.

La température à laquelle est menée ce traitement thermique, aussi appelé thermohydrolyse, peut être comprise entre 80°C et la température critique du milieu réactionnel en particulier entre 80 et 350°C, de préférence entre 90 et 200°C.

- Ce traitement peut être conduit, selon les conditions de températures retenues, soit sous pression normale atmosphérique, soit sous pression telle que par exemple la pression de vapeur saturante correspondant à la température du traitement thermique. Lorsque la température de traitement est choisie supérieure à la température de reflux
- 5 du mélange réactionnel (c'est à dire généralement supérieure à 100°C), par exemple choisie entre 150 et 350°C, on conduit alors l'opération en introduisant le mélange aqueux contenant les espèces précitées dans une enceinte close (réacteur fermé plus couramment appelé autoclave), la pression nécessaire ne résultant alors que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de
- 10 températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé varie entre une valeur supérieure à 1 Bar ( $10^5$  Pa) et 165 Bar ( $165 \cdot 10^5$  Pa), de préférence entre 5 Bar ( $5 \cdot 10^5$  Pa) et 165 Bar ( $165 \cdot 10^5$  Pa). Il est bien entendu également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.
- 15 Le chauffage peut être conduit soit sous atmosphère d'air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.
- La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures.
- A l'issue de l'étape de chauffage, on récupère un précipité solide qui peut être
- 20 séparé de son milieu par toute technique classique de séparation solide-liquide telle que par exemple filtration, décantation, essorage ou centrifugation .
- Il peut être avantageux d'introduire après l'étape de chauffage, une base telle que par exemple une solution d'ammoniaque, dans le milieu de précipitation. Ceci permet d'augmenter les rendements de récupération en l'espèce précipitée.
- 25 Il est aussi possible d'ajouter de la même façon, après l'étape de chauffage, de l'eau oxygénée.
- Le produit tel que récupéré peut ensuite être soumis à des lavages à l'eau et/ou à l'ammoniaque, à une température comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition. Pour éliminer l'eau résiduelle, le produit lavé peut enfin,
- 30 éventuellement, être séché, par exemple à l'air, et ceci à une température qui peut varier entre 80 et 300°C, de préférence entre 100 et 150°C, le séchage étant poursuivi jusqu'à l'obtention d'un poids constant.
- On notera qu'il est bien entendu possible de répéter une ou plusieurs fois, à l'identique ou non, après récupération du produit et addition éventuelle de la base ou de
- 35 l'eau oxygénée, une étape de chauffage telle que décrite ci-dessus, en remettant alors le produit en milieu liquide, notamment dans l'eau, et en effectuant par exemple des cycles de traitements thermiques.

Dans une dernière étape du procédé, le précipité récupéré, après éventuellement lavage et/ou séchage, est ensuite calciné. Selon un mode de réalisation particulier, il est possible après le traitement de thermohydrolyse et éventuellement après remise du produit en milieu liquide et un traitement supplémentaire de sécher directement le milieu réactionnel obtenu par atomisation.

La calcination est effectuée à une température comprise généralement entre 200 et 1200°C et de préférence entre 300 et 900°C. Cette température de calcination doit être suffisante pour transformer les précurseurs en oxydes, et elle est aussi choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure de la composition catalytique et en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en oeuvre est plus élevée. La durée de la calcination peut quant à elle varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 24 heures, de préférence entre 4 et 10 heures. La calcination est généralement opérée sous air, mais une calcination menée par exemple sous gaz inerte n'est bien évidemment pas exclue.

Les compositions telles que décrites plus haut ou telles qu'obtenues dans les procédés mentionnés précédemment se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables. Ces compositions peuvent être appliquées sur tout support utilisé habituellement dans le domaine de la catalyse, c'est à dire notamment des substrats ou supports inertes thermiquement. Ce support peut être choisi parmi l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, la silice, les spinelles, les zéolites, les silicates, les phosphates de silicoaluminium cristallins, les phosphates d'aluminium cristallins. Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut comporter lui aussi un support du type de ceux mentionnés plus haut. Ce revêtement est obtenu par mélange de la composition avec le support de manière à former une suspension qui peut être ensuite déposée sur le substrat.

De ce fait, l'invention couvre un système catalytique qui est caractérisé en ce qu'il comprend une composition du type décrit ci-dessus et plus particulièrement un système comportant un revêtement sur un substrat, ledit revêtement comprenant la composition précitée.

Les compositions de l'invention peuvent être employées en combinaison avec des métaux précieux. La nature de ces métaux et les techniques d'incorporation de ceux-ci dans ces compositions sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les métaux peuvent être le platine, le rhodium, le palladium ou l'iridium, ils peuvent notamment être incorporés aux compositions par imprégnation.



Les compositions de l'invention sont particulièrement utiles dans le traitement des gaz d'échappement de moteurs à combustion interne fonctionnant avec un carburant contenant du soufre, c'est à dire pour des carburants dont la teneur en soufre est d'au moins 30ppm, plus particulièrement d'au moins 50ppm et encore plus particulièrement d'au moins 200ppm (teneur exprimée en élément soufre). Le terme soufre doit être pris au sens large, c'est à dire comme désignant le soufre mais aussi les composés soufrés qui sont présents dans les carburants. On observe, en effet, que généralement les compositions de l'invention, utilisées en combinaison avec les métaux précieux du type décrits plus haut et dans les conditions de test données ci-dessous, présentent une capacité de stockage d'oxygène d'au moins 4,5mlO<sub>2</sub>/g, plus particulièrement d'au moins 5mlO<sub>2</sub>/g, et qu'elles ne subissent qu'une diminution d'au plus 20% de cette capacité après un traitement thermique en présence de soufre ce qui est inférieur aux diminutions que présentent les catalyseurs connus.

Des exemples vont maintenant être donnés. Les exemples 1 à 4 décrivent la préparation des produits.

#### EXEMPLE 1

Cet exemple concerne un oxyde mixte de formule Ce<sub>0,645</sub>Zr<sub>0,30</sub>Y<sub>0,055</sub>.

Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de l'oxyde mixte ci-dessus, on mélange une solution de nitrate cérique préneutralisée par ajout de NH<sub>4</sub>OH tel que  $r = 0,22$  ( $r$  étant tel que défini précédemment), une solution de nitrate d'yttrium et une solution de nitrate de zirconyle qui répond, au sens défini plus haut, à la condition rapport molaire OH<sup>-</sup>/Zr = 1,17.

La concentration de ce mélange (exprimée en oxyde des différents éléments) est ajustée à 80 g/l. Ce mélange est ensuite porté à 150°C pendant 4 heures.

Une solution d'ammoniaque est ensuite ajoutée au milieu réactionnel de telle sorte que le pH soit supérieur à 8,5. Le milieu réactionnel ainsi obtenu est porté à ébullition pendant 2 heures. Après décantation puis soutirage, on remet en suspension le produit solide et le milieu ainsi obtenu est traité pendant 1 heure à 100°C. Le milieu réactionnel ainsi obtenu est séché par atomisation. Une partie du produit séché est calcinée à 900°C, 6 heures. Le produit calciné obtenu présente alors une surface de 47m<sup>2</sup>/g.

#### EXEMPLE 2

Cet exemple concerne un oxyde mixte de formule Ce<sub>0,65</sub>Zr<sub>0,31</sub>La<sub>0,04</sub>O<sub>2</sub>.

Le mélange des solutions et le mode opératoire suivi sont les mêmes que dans l'exemple 1, le nitrate d'yttrium étant remplacé par du nitrate de lanthane. Le produit obtenu après calcination à 900°C, 6 heures, présente une surface de 44m<sup>2</sup>/g.

### EXEMPLE 3

Cet exemple concerne un oxyde mixte de formule  $Ce_{0,66}Zr_{0,30}Pr_{0,04}O_2$ .

- Le mélange des solutions et le mode opératoire suivi sont les mêmes que dans
- 5 l'exemple 1, le nitrate d'yttrium étant remplacé par du nitrate de praséodyme. Le produit obtenu après calcination à 900°C, 6 heures, présente une surface de 40m<sup>2</sup>/g.

### EXEMPLE 4 COMPARATIF

Cet exemple concerne un oxyde mixte de formule  $Ce_{0,62}Zr_{0,38}O_2$ .

- 10 Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de l'oxyde mixte ci-dessus, on mélange une solution de nitrate cérique et une solution de nitrate de zirconyle. Cette dernière a été obtenue par attaque d'un carbonate à l'aide d'acide nitrique concentré. La solution répond, au sens défini plus haut, à la condition rapport molaire  $OH^-/Zr = 0,94$ .

- 15 La concentration de ce mélange (exprimée en oxyde des différents éléments) est ajustée à 80 g/l. Ce mélange est ensuite porté à 150°C pendant 4 heures.

- Une solution d'ammoniaque est ensuite ajoutée au milieu réactionnel de telle sorte que le pH soit supérieur à 8,5. Le milieu réactionnel ainsi obtenu est porté à ébullition pendant 2 heures. Après décantation puis soutirage, on remet en suspension le produit
- 20 solide et le milieu ainsi obtenu est traité pendant 1 heure à 100°C. Le produit est ensuite filtré. Une partie du produit obtenu après filtration est calcinée à 900°C, 6 heures. Il présente alors une surface de 39m<sup>2</sup>/g.

### EXEMPLE 5

- 25 Cet exemple décrit la mesure de la capacité de stockage d'oxygène des produits obtenus selon les modes opératoires donnés dans les exemples 1 à 4.

#### Préparation des produits

- L'autre partie du produit obtenue à l'issue des étapes de séchage des exemples 1 à 3 et de l'étape de filtration de l'exemple 4 est calcinée à 650°C, 2 heures. On procède
- 30 ensuite au dépôt de platine sur le produit calciné de la manière suivante.

- 100ml d'une solution d'acide hexachloroplatinique contenant 0,05g de platine sont introduit dans un bécher. Sous agitation, on ajoute 10g du produit calciné précédent. Après 3 heures d'agitation, le solide est séparé de la solution par centrifugation pendant 15 minutes. Le produit imprégné de platine est ensuite séché à 120°C pendant 12
- 35 heures puis calciné à 480°C pendant 5 heures. Les produits obtenus présentent une teneur en platine de 0,5% en poids de métal par rapport à l'oxyde.

La détermination de la capacité de stockage de l'oxygène se fait sur des produits vieillis. Ainsi, les produits imprégnés sont traités à 900°C pendant 6 heures sous

atmosphère alternée oxydo/réductrice en présence de 10% d'eau puis, dans un second temps, à 450°C pendant 6 heures sous atmosphère alternée oxydo/réductrice en présence de 10% d'eau et en présence ou non de dioxyde de soufre (150ppm) en atmosphère oxydante.

5 Description du test permettant de quantifier le stockage de l'oxygène

Le pouvoir tampon d'une composition vis-à-vis de l'oxygène est évalué par sa capacité à stocker l'oxygène en milieu oxydant et à le restituer en milieu réducteur. Le test évalue la capacité de la composition à successivement oxyder des pulses de monoxyde de carbone d'oxygène et à consommer des pulses d'oxygène pour réoxyder la composition. La méthode employée est dite alternée.

10 Le gaz porteur est de l'hélium pur à un débit de 10l/h. Les injections se font par l'intermédiaire de boucle contenant 16ml de gaz. Les pulses de CO sont effectués en utilisant un mélange gazeux contenant 5% de CO dilué dans l'hélium tandis que les pulses d'O<sub>2</sub> se font à partir d'un mélange gazeux contenant 2,5% d'O<sub>2</sub> dilué dans l'hélium. L'analyse des gaz est effectuée par chromatographie à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique.

La quantité d'oxygène consommée ou la proportion de CO transformée permet de déterminer la capacité de stockage d'oxygène (OSC) exprimée en mlO<sub>2</sub>/g. Les mesures de pouvoir de stockage d'oxygène sont effectuées à 400°C sur des oxydes imprégnés et vieillis selon la méthode qui a été donnée ci-dessus. La variation du pouvoir de stockage d'oxygène est exprimée suivant la formule suivante:

$$\Delta = 100(\text{OSC}_1 - \text{OSC}_2)/\text{OSC}_1$$

dans laquelle OSC<sub>1</sub> représente l'OSC après traitement thermique en absence de soufre et OSC<sub>2</sub> représente l'OSC après traitement thermique en présence de soufre.

25 Les résultats sur la capacité de stockage de l'oxygène sont donnés dans le tableau qui suit. Les produits 1 à 4 correspondent aux produits préparés de la manière qui a été décrite dans l'exemple 5 et issus des modes opératoires des exemples 1 à 4 respectivement.

Produits	OSC <sub>1</sub> 0ppm SO <sub>2</sub>	OSC <sub>2</sub> 150ppm SO <sub>2</sub>	Δ
1	6	4,9	18
2	7,5	6,5	13
3	5,6	5,0	12
4 (comparatif)	7,8	4,3	45

**REVENDEICATIONS**

- 1- Procédé de traitement de gaz d'échappement de moteurs à combustion interne fonctionnant avec un carburant contenant du soufre, caractérisé en ce qu'on utilise, à
- 5 titre de catalyseur, une composition à base d'un oxyde de cérium et d'un oxyde de zirconium, dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1, et d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde d'yttrium, de lanthane et de praséodyme et qui présente une surface spécifique après calcination 6 heures à 900°C d'au moins 35m<sup>2</sup>/g.
- 10 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise une composition qui présente une surface spécifique après calcination 6 heures à 900°C d'au moins 40m<sup>2</sup>/g et plus particulièrement d'au moins 45m<sup>2</sup>/g.
- 3- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise une composition
- 15 qui présente une surface spécifique après calcination 6 heures à 1000°C d'au moins 14m<sup>2</sup>/g et plus particulièrement d'au moins 20m<sup>2</sup>/g et encore plus particulièrement d'au moins 30m<sup>2</sup>/g.
- 4- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on traite un
- 20 gaz d'échappement de moteurs à combustion interne fonctionnant avec un carburant contenant au moins 30ppm, plus particulièrement au moins 50ppm et encore plus particulièrement au moins 200ppm de soufre.
- 5- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise
- 25 une composition de formule  $Ce_xZr_yM_zO_2$  où M représente au moins un élément choisi dans le groupe comprenant l'yttrium, le lanthane et le praséodyme et où z est compris entre 0 et 0,3 et plus particulièrement entre 0,02 et 0,2, et le rapport x/y est compris entre 1 et 19, plus particulièrement entre 1 et 9 et encore plus particulièrement entre 1,5 et 4, les valeurs des bornes autres que 0 étant incluses et x, y et z étant liés par la
- 30 relation  $x+y+z=1$ .
- 6- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise une composition qui se présente sous forme d'une solution solide.
- 35 7- Système catalytique pour le traitement de gaz d'échappement de moteurs à combustion interne fonctionnant avec un carburant contenant du soufre, caractérisé en ce qu'il comprend une composition du type utilisé dans le procédé selon l'une des revendications 1 à 6.

8- Système catalytique selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comporte un revêtement sur un substrat, ledit revêtement comprenant la composition précitée.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 97/02351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 B01D53/94 B01J23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 605 274 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6 July 1994	1,3,5-8
Y	see column 3, line 32 - column 4, line 40 see column 8, line 39-49 see examples 2-5 ---	4
X	EP 0 611 192 A (RHONE POULENC CHIMIE) 17 August 1994	1,3,6-8
Y	see column 3, line 39-45 see column 6, line 2-13 see column 7, line 55 - column 8, line 40 see column 9, line 52 - column 10, line 12; examples 1-5,10 --- -/--	4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 1998

Date of mailing of the international search report

29/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal J Application No

PCT/FR 97/02351

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 21506 A (RHONE POULENC CHIMIE ;BLANCHARD GILBERT (FR); QUEMERE ERIC (FR); T) 18 July 1996 see abstract see page 1, line 20-31 see page 2, line 33 - page 3, line 31 see page 10, line 25-34; claims 1,2 ----	1
X	EP 0 525 677 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD ;TOYODA CHUO KENKYUSHO KK (JP)) 3 February 1993 see abstract see page 3, line 31 - page 4, line 9; examples 1-7,12,17,20 ----	1,5
X	DE 39 13 972 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 9 November 1989 see page 2, line 45 - page 3, line 35; claim 1; table 1 ----	1
Y	EP 0 385 123 A (GRACE W R & CO) 5 September 1990 see page 6, line 52-53 ----	4
P,Y	US 5 672 557 A (WILLIAMSON W BURTON ET AL) 30 September 1997 see column 4, line 36-38; table 8 ----	4
Y	US 4 868 148 A (HENK MICHAEL G ET AL) 19 September 1989 see column 8, line 26-36 ----	4
P,A	WO 97 30777 A (ASEC MANUFACTURING) 28 August 1997 see page 17, line 20 see page 22, line 7-24 see page 25, line 15-30 see page 33, line 9-22; examples 9,12; table 6 ----	1
A	FR 2 570 087 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 14 March 1986 cited in the application -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No

PCT/FR 97/02351

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0605274 A	06-07-94	FR 2699524 A	24-06-94
		AU 668236 B	26-04-96
		AU 5234793 A	30-06-94
		BR 9305146 A	01-11-94
		CA 2111892 A	22-06-94
		DE 605274 T	26-03-98
		FI 935748 A	22-06-94
		JP 6226094 A	16-08-94
		US 5693299 A	02-12-97
		US 5712218 A	27-01-98
		ZA 9309353 A	16-09-94
EP 0611192 A	17-08-94	FR 2701472 A	19-08-94
		AU 664506 B	16-11-95
		AU 5392594 A	18-08-94
		BR 9400473 A	27-09-94
		CA 2115304 A	11-08-94
		FI 940594 A	11-08-94
		JP 6316416 A	15-11-94
		JP 8016015 B	21-02-96
		US 5532198 A	02-07-96
		ZA 9400840 A	05-09-94
WO 9621506 A	18-07-96	FR 2729309 A	19-07-96
		AU 4492196 A	31-07-96
		CA 2209606 A	18-07-96
		EP 0802824 A	29-10-97
EP 0525677 A	03-02-93	JP 6106062 A	19-04-94
		JP 5031367 A	09-02-93
		DE 69206707 D	25-01-96
		DE 69206707 T	09-05-96
DE 3913972 A	09-11-89	JP 1281144 A	13-11-89
		JP 1922065 C	07-04-95
		JP 6044999 B	15-06-94
		US 5075276 A	24-12-91
EP 0385123 A	05-09-90	US 4916105 A	10-04-90
		JP 2233144 A	14-09-90



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal .I Application No

PCT/FR 97/02351

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5672557 A	30-09-97	AU 677600 B AU 4921393 A CA 2144627 A EP 0662862 A JP 2708963 B JP 7507493 T MX 9305926 A WO 9407600 A	01-05-97 26-04-94 14-04-94 19-07-95 04-02-98 24-08-95 31-08-94 14-04-94
US 4868148 A	19-09-89	AU 624390 B AU 3757289 A EP 0418305 A JP 3502721 T MX 169039 B WO 8911906 A US 5024824 A	11-06-92 05-01-90 27-03-91 20-06-91 17-06-93 14-12-89 18-06-91
WO 9730777 A	28-08-97	NONE	
FR 2570087 A	14-03-86	AU 576263 B AU 4737285 A CA 1254170 A DE 3563986 A EP 0178958 A JP 1494986 C JP 61087886 A JP 63042709 B US 4749462 A US 4657644 A	18-08-88 20-03-86 16-05-89 01-09-88 23-04-86 16-05-89 06-05-86 25-08-88 07-06-88 14-04-87

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 97/02351

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

CIB 6 B01D53/94 B01J23/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B01D B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

### C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 605 274 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6 juillet 1994	1,3,5-8
Y	voir colonne 3, ligne 32 - colonne 4, ligne 40 voir colonne 8, ligne 39-49 voir exemples 2-5 ---	4
X	EP 0 611 192 A (RHONE POULENC CHIMIE) 17 août 1994	1,3,6-8
Y	voir colonne 3, ligne 39-45 voir colonne 6, ligne 2-13 voir colonne 7, ligne 55 - colonne 8, ligne 40 voir colonne 9, ligne 52 - colonne 10, ligne 12; exemples 1-5,10 ---	4
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

<sup>3</sup> Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 avril 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/05/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hoffmann, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deman. Internationale No

PCT/FR 97/02351

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>WO 96 21506 A (RHONE POULENC CHIMIE ; BLANCHARD GILBERT (FR); QUEMERE ERIC (FR); T) 18 juillet 1996 voir abrégé voir page 1, ligne 20-31 voir page 2, ligne 33 - page 3, ligne 31 voir page 10, ligne 25-34; revendications 1,2</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
X	<p>EP 0 525 677 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD ; TOYODA CHUO KENKYUSHO KK (JP)) 3 février 1993 voir abrégé voir page 3, ligne 31 - page 4, ligne 9; exemples 1-7,12,17,20</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,5
X	<p>DE 39 13 972 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 9 novembre 1989 voir page 2, ligne 45 - page 3, ligne 35; revendication 1; tableau 1</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
Y	<p>EP 0 385 123 A (GRACE W R &amp; CO) 5 septembre 1990 voir page 6, ligne 52-53</p> <p style="text-align: center;">---</p>	4
P,Y	<p>US 5 672 557 A (WILLIAMSON W BURTON ET AL) 30 septembre 1997 voir colonne 4, ligne 36-38; tableau 8</p> <p style="text-align: center;">---</p>	4
Y	<p>US 4 868 148 A (HENK MICHAEL G ET AL) 19 septembre 1989 voir colonne 8, ligne 26-36</p> <p style="text-align: center;">---</p>	4
P,A	<p>WO 97 30777 A (ASEC MANUFACTURING) 28 août 1997 voir page 17, ligne 20 voir page 22, ligne 7-24 voir page 25, ligne 15-30 voir page 33, ligne 9-22; exemples 9,12; tableau 6</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>FR 2 570 087 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 14 mars 1986 cité dans la demande</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deman. internationale No

PCT/FR 97/02351

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0605274 A	06-07-94	FR 2699524 A	24-06-94
		AU 668236 B	26-04-96
		AU 5234793 A	30-06-94
		BR 9305146 A	01-11-94
		CA 2111892 A	22-06-94
		DE 605274 T	26-03-98
		FI 935748 A	22-06-94
		JP 6226094 A	16-08-94
		US 5693299 A	02-12-97
		US 5712218 A	27-01-98
		ZA 9309353 A	16-09-94
EP 0611192 A	17-08-94	FR 2701472 A	19-08-94
		AU 664506 B	16-11-95
		AU 5392594 A	18-08-94
		BR 9400473 A	27-09-94
		CA 2115304 A	11-08-94
		FI 940594 A	11-08-94
		JP 6316416 A	15-11-94
		JP 8016015 B	21-02-96
		US 5532198 A	02-07-96
		ZA 9400840 A	05-09-94
WO 9621506 A	18-07-96	FR 2729309 A	19-07-96
		AU 4492196 A	31-07-96
		CA 2209606 A	18-07-96
		EP 0802824 A	29-10-97
EP 0525677 A	03-02-93	JP 6106062 A	19-04-94
		JP 5031367 A	09-02-93
		DE 69206707 D	25-01-96
		DE 69206707 T	09-05-96
DE 3913972 A	09-11-89	JP 1281144 A	13-11-89
		JP 1922065 C	07-04-95
		JP 6044999 B	15-06-94
		US 5075276 A	24-12-91
EP 0385123 A	05-09-90	US 4916105 A	10-04-90
		JP 2233144 A	14-09-90

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 97/02351

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5672557 A	30-09-97	AU 677600 B AU 4921393 A CA 2144627 A EP 0662862 A JP 2708963 B JP 7507493 T MX 9305926 A WO 9407600 A	01-05-97 26-04-94 14-04-94 19-07-95 04-02-98 24-08-95 31-08-94 14-04-94
US 4868148 A	19-09-89	AU 624390 B AU 3757289 A EP 0418305 A JP 3502721 T MX 169039 B WO 8911906 A US 5024824 A	11-06-92 05-01-90 27-03-91 20-06-91 17-06-93 14-12-89 18-06-91
WO 9730777 A	28-08-97	AUCUN	
FR 2570087 A	14-03-86	AU 576263 B AU 4737285 A CA 1254170 A DE 3563986 A EP 0178958 A JP 1494986 C JP 61087886 A JP 63042709 B US 4749462 A US 4657644 A	18-08-88 20-03-86 16-05-89 01-09-88 23-04-86 16-05-89 06-05-86 25-08-88 07-06-88 14-04-87

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

